

7
PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 10/06, C08L 23/10, B65D 1/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/41293 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1999 (19.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00578 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1999 (29.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 05 329.0 11. Februar 1998 (11.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Wormser Landstrasse 17, D-67346 Speyer (DE). JONES, Peter, John, Vaughan [GB/GB]; 25 Manor Court, Wolviston, Billingham,, Cleveland (GB). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; In der Achen 26, D-67435 Neustadt (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). MOLL, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-Lorenz-Strasse 8, D-67487 St Martin (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: INJECTION-STRETCH-BLOW MOULDED CONTAINERS MADE OF OLEFIN POLYMERS (54) Bezeichnung: SPRITZSTRECKGEBLASENE BEHÄLTER AUS OLEFINPOLYMERISATEN (57) Abstract The invention relates to injection-stretch-blow moulded containers made of olefin polymers, containing propylene homopolymers or copolymers of propylene and other C ₂ -C ₁₀ -alk-1-enes, which can be obtained by polymerisation of the corresponding monomers with metallocene catalysts. The invention also relates to a method for producing injection-stretch-blow moulded containers made of olefin polymers and to the use of olefin polymers for producing injection-stretch-blow moulded containers. (57) Zusammenfassung Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C ₂ -C ₁₀ -Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern aus Olefinpolymerisaten sowie die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	RS	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C_2 - C_{10} -Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

15

Behälter und Flaschen aus Olefinpolymerisaten haben wegen ihrer hervorragenden Wärme- und Chemikalienbeständigkeit, ausgezeichneten Steifigkeit und Zähigkeit sowie ihrer Wirtschaftlichkeit eine breite Verwendung beispielsweise als Verpackungen von Lebensmitteln, Haushaltsartikeln oder Kosmetika oder in der Medizin gefunden. Um zu Behältern mit ausreichender Transparenz zu gelangen, wurde das Spritzstreckblasen (Injection Stretch Blow Moulding; ISBM) entwickelt.

25 Spritzstreckblasverfahren sind seit längerer Zeit bekannt. Die US-A 4 357 288 lehrt ein Verfahren, bei dem man zunächst aus einem kristallinen Polypropylen bei einer Temperatur, die nur unwesentlich höher ist als die niedrigste Temperatur, bei der eine klare Schmelze erhalten wird, einen Vorformling spritzgießt und diesen dann bis zum Verfestigen abkühlt. Anschließend wird 30 der Vorformling wieder erneut bis zu einer Temperatur gerade unterhalb der amorphen Fließtemperatur erwärmt und streckgeblasen.

Die EP-A 151 741 beschreibt ein drei Schritte umfassendes Verfahren zur Herstellung von Behältern aus Propylenpolymerisaten, bei dem zunächst ein Vorformling spritzgegossen wird. Der wesentliche Schritt ist dann, daß dieser in einem speziellen Temperaturbereich vorgeblasen und erst anschließend streckgeblasen wird. Geeignete Polymerisate sind Propylencopolymerisate mit einem Comonomergehalt von 1 bis 6 Gew.-% und einem Schmelze-Fließindex von 4 bis 50 g/10 min. Diese Schrift lehrt auch, daß man zur Verbesserung der Transparenz den Polymerisaten Nukleierungsmittel wie Dibenzylidensorbitol oder ein Derivat davon in Mengen bis 1 Gew.-% zusetzen kann.

45

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

2

Die EP-A 309 138 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Behältern aus Propylencopolymerisaten, bei dem Propylen-Ethylen-Copolymerisate mit einem Ethylen-Gehalt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und einer Schmelze-Fließrate größer 50 g/min eingesetzt werden.

- 5 Auf den Schritt des Vorblasens kann verzichtet werden, vorausgesetzt der im ersten Schritt durch Spritzgießen hergestellte Vorformling ist in einem teilgeschmolzenen Zustand, wenn er in die Streckblaseeinrichtung überführt wird. Allerdings darf er nicht mehr soweit aufgeschmolzen sein, daß er sich verformt, wenn
- 10 er aus der Spritzgußform entfernt wird. Dies bedeutet, an der inneren und der äußeren Oberfläche des Vorformlings muß sich jeweils eine dünne Hautschicht eines kristallinen Materials gebildet haben und der Bereich dazwischen muß im teilkristallinen bzw. teilamorphen Zustand verbleiben, damit man zu den gewünsch-
- 15 ten Eigenschaften des Endprodukts gelangt.

- Die bei diesem Verfahren verwendeten Polymerisate werden durch peroxidischen Abbau erhalten. Hierdurch wird zum einen die Schmelze-Fließrate erhöht und zum anderen die Molmassenverteilung, ausgedrückt z.B. durch das Verhältnis M_w/M_n , erniedrigt.
- 20 Dies bewirkt eine Verkürzung der Zykluszeiten. Allerdings werden durch den peroxidischen Abbau auch die löslichen Anteile erhöht und die mechanischen Eigenschaften verschlechtert.

- 25 In Kunststoffe 84, 1994, Seiten 1415 - 1418, wird von H. Heyn ein Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren beschrieben, bei dem separat spritzgegossene Polypropylen-Vorformlinge nach erneuter Erwärmung zu Hohlkörpern verarbeitet werden.

- 30 Gemeinsam ist den bekannten Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung von transparenten Behältern, daß genau definierte, enge Temperaturbereiche während des Herstellungsprozesses eingehalten werden müssen. Insbesondere für Propylenhomopolymerisate ist dieses Temperaturfenster so gering, daß eine problemlose Herstellung
- 35 von Behältern oder anderen Artikeln im Dauerbetrieb nicht gewährleistet ist, denn schon geringe Abweichungen von einer der vorgegebenen Temperaturen führen zu Produkten mit deutlich verschlechterten Eigenschaften. Durch den Einsatz von Propylencopolymerisaten wird zwar das Temperaturfenster etwas verbreitert,
- 40 für eine völlig problemlose Behälter-Herstellung ist es jedoch immer noch nicht ausreichend. Außerdem werden durch die Copolymerisation die löslichen Anteile angehoben und die Steifigkeit verschlechtert.

- 45 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und insbesondere Behälter bereitzustellen, die hervorragende Transparenz kombiniert mit

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

3

guten mechanischen Eigenschaften und geringen löslichen Anteilen aufweisen und sich durch ein Verfahren herstellen lassen, das ein breites Temperaturfenster aufweist und kurze Zykluszeiten ermöglicht.

5

Demgemäß wurden die spritzstreckgeblasenen Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocen-

10 katalysatoren erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gefunden.

15 Unter Olefinpolymerisaten sollen Homo- oder Copolymerisate von linearen oder verzweigten α -Olefinen, insbesondere von C₂-C₁₀-Alk-1-en wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en oder Gemischen aus diesen α -Olefinen, verstanden werden. Bevor-

20 zugt sind Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten mindestens 50 Mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Ethylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Propylen, But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen

25 enthalten. Bei den Copolymerisaten des Propylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten. Die Propylen-copolymerisate können die anderen α -Olefine statistisch eingebaut enthalten. Es ist auch möglich, daß sie in Form sogenannter

30 Block- oder Impactcopolymerisate vorliegen. Bevorzugte Polymerisate des Propylens sind Propylenhomopolymerisate und statistische Propylen-copolymerisate. Solche Olefinpolymerisate sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden durch Polymerisation mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metallocen-

35 katalysatoren hergestellt werden.

Die Olefinpolymerisate, aus denen die erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter bestehen, enthalten Propylenpolymerisate, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit

40 Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. In der Regel beträgt der Anteil der Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate. In einer ganz besonders bevorzugten Aus-

45 führungsform werden die Olefinpolymerisate durch Homopolymerisation des Propylens oder Copolymerisation des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren erhalten.

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

4

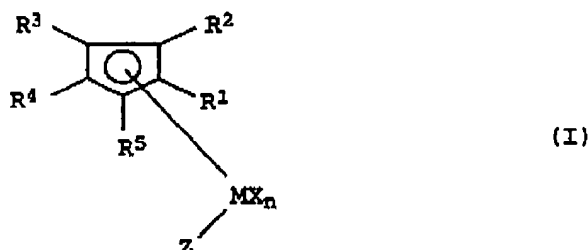
Die Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, sind Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate aus Propylen und einem anderen C₂-C₁₀-Alk-1-en oder mehreren anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en und 4-Methyl-pent-1-en, oder sie sind Mischungen dieser Polymerisate, wobei die Mischungsverhältnisse nicht kritisch sind. Als Copolymerisate des Propylens werden im allgemeinen statistische Copolymerisate verwendet.

10

Unter Metallocenkatalysatoren sind hierin Stoffe zu verstehen, die im allgemeinen durch die Kombination einer Übergangsmetallverbindung oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen, vorzugsweise des Titans, Zirkoniums oder Hafniums, die mindestens einen Liganden enthalten, der im weitesten Sinne ein Derivat des Cyclopentadienylliganden ist, mit einem Aktivator, auch Cokatalysator oder metalloceniumionenbildende Verbindung genannt, entstehen und im allgemeinen gegenüber den beschriebenen Monomeren polymerisationsaktiv sind. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A 545 303, EP-A 576 970 und EP-A 582 194 beschrieben. Erfindungsgemäß geeignete Metallocenkatalysatoren enthalten als aktive Bestandteile in der Regel

A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)

30



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|---|--|
| M | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden, |
| X | Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₆ -C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR ⁶ oder -NR ⁶ R ⁷ , |
| n | 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht, |

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

5

wobei

R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

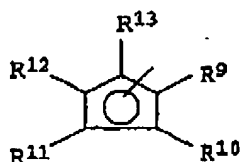
10 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

R⁸ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl sein kann und

20

Z

für X oder



steht,

25

wobei die Reste

R⁹ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁴)₃ mit

35

R¹⁴ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl bedeuten,

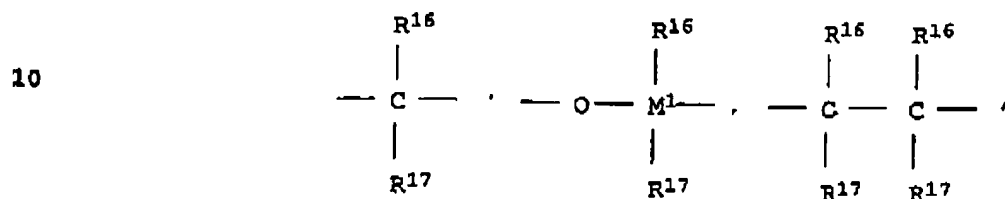
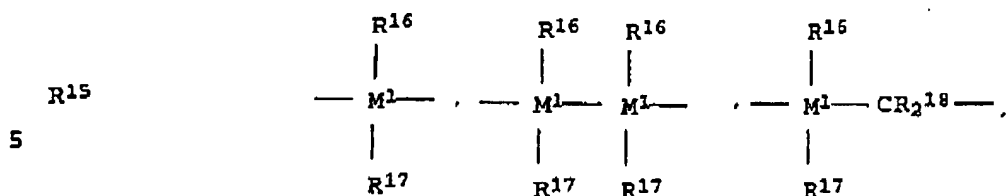
oder wobei die Reste R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵-A- bilden, in der

45

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

6



15 $= BR^{16}, = AlR^{16}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2,$
 $= NR^{16}, = CO, = PR^{16} \text{ oder } = P(O)R^{16} \text{ ist,}$

wobei

20 R^{16}, R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine
 25 C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und
 30

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

35 A $-O-, -S-, \text{ oder } \text{NR}^{19} \text{ oder } \text{PR}^{19}$ bedeuten, mit

R^{19} C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_7-C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,
 40

R^{20} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3-C_{10} -Cycloalkyl

45 oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}-$ bilden,

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

7

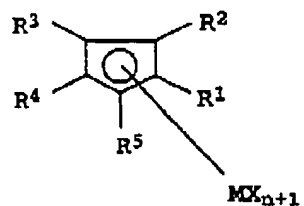
und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen.

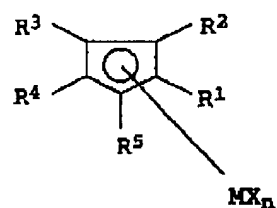
5 Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (I) gleich.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind

10

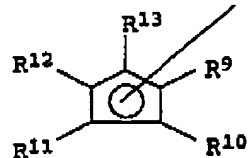


15

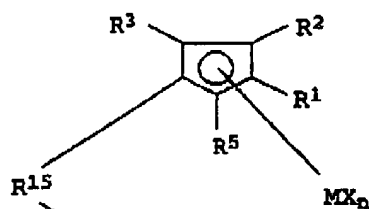


20

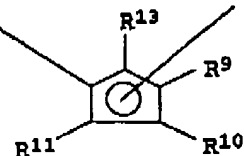
25



30



35

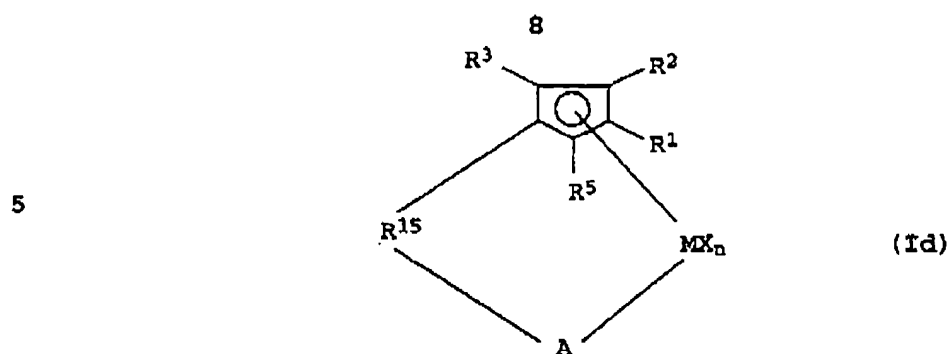


40

45

WO 99/41293

PCT/EP99/00578



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

15

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

20 n

die Zahl 2 und

R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

25

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

30

n die Zahl 2,

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R⁶)₃ und

35

R⁶ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R¹⁴)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

40 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

45

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

9

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

5 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,

10 R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R^3 und R^{11} C_1 - C_4 -Alkyl und
 R^2 und R^{10} Wasserstoff bedeuten

oder

15 zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

20 R^{15} für $\begin{array}{c} R^{16} \\ | \\ -M^1- \\ | \\ R^{17} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} R^{16} & R^{16} \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ R^{17} & R^{17} \end{array}$ steht,

25

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.
 30

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkonumdichlorid,

35 Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkonumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkonumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-

40 zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-

zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkonumdichlorid,

45 Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkonumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonumdibromid,

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-

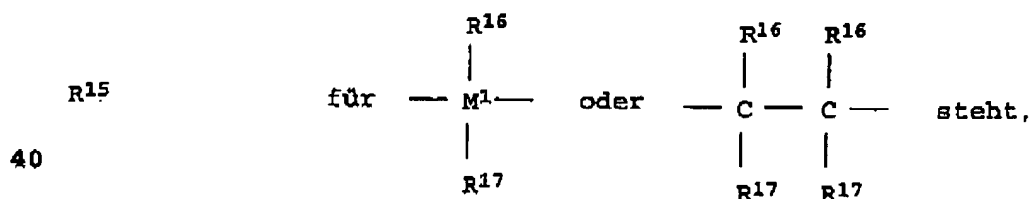
10

- zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 10 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 15 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid, und
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
- 20 Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
 25 dichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als
 30 besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.
 35



A für --- O --- , --- S --- , NR^{19}
 45 und

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

11

R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

5

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob 10 oder Tantal, bevorzugt ist.

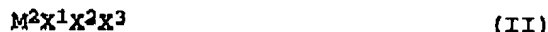
Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

15

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind bei- 20 spielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allge- 25 meinen Formel (II)



bevorzugt, in der

30 M² ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

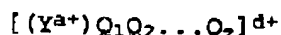
X¹, X² und X³ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkyl- 35 aryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogen- aryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

40

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

45 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

12



(III)

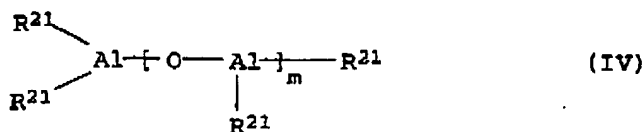
geeignet, in denen

- 5 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
- 10 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- 15 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- 20 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 25 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.
- Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex A).
- 40 Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V)
- 45

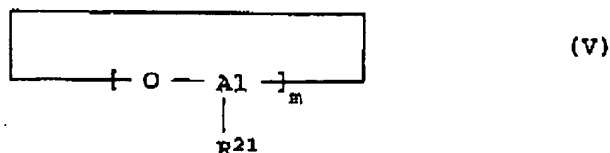
WO 99/41293

PCT/EP99/00578

13



5



10

wobei R²¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

15

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

20

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe A) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

35

Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

45

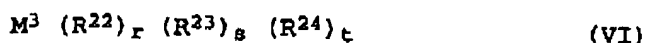
14

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe A) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

5

Geeigneten Metallocenkatalysatoren können als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VI)

10



in der

15 M^3

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

20 R^{22}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R^{23} und R^{24}
25

Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30

r

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

35

enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind diejenigen bevorzugt, in denen

40

M^3

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{23} und R^{24}

für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

45

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

15

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

5

Wenn eine Metallverbindung C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^3 aus Formel (VI) zu Übergangsmetall M aus Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, be-
10 trägt.

Die Metallocenkomplexe A) können auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

15 Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300 μm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 μm . Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle
20 der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

Bevorzugte Trägermaterialien setzen sich aus sogenannten Primär-
25 partikeln mit mittleren Teilchendurchmessern von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm , zusammen und weisen Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere 1 bis 15 μm , auf, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel von 8 bis 30 %, bevorzugt
30 von 10 bis 30 % und insbesondere von 15 bis 25 % beträgt. Solche bevorzugten Trägermaterialien werden beispielsweise durch Sprühtrocknung geeigneter Primärpartikelsuspensionen erhalten.

Weitere Träger sind u.a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise
35 feinteiliges Polypropylen.

Die Herstellung der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenpolymerisate kann in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich
40 oder vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in
45 flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.

16

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 1 bis 3500 bar, vorzugsweise von 2 bis 100 bar sowie Temperaturen von 0 bis 400°C, vorzugsweise 20 bis 250°C und insbesondere 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

5

Vorzugsweise führt man die Homopolymerisationen des Propylens oder die Copolymerisationen des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen in der Gasphase durch, beispielsweise in Wirbelschichtreaktoren oder in gerührten Pulverbettreaktoren. Gut geeignete Verfahrensbedingungen hierfür sind Polymerisationsdrücke im Bereich von 10 bis 40 bar und Polymerisationstemperaturen im Bereich von 50 bis 100°C. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch in einer Reihe von mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten Reaktoren erfolgen.

15

Die mittlere Molmasse der Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molmassenreglern, wie Wasserstoff, welche zu einer Reduzierung der Molmasse des Polymerisats führt oder durch Variation der Polymerisationstemperatur, wobei hohe Polymerisationstemperaturen üblicherweise ebenfalls zu reduzierten Molmassen führen.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine Schmelze-Fließrate (Melt Flow Rate, MFR), gemessen bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg nach ISO 1133, im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 200 g/10 min, insbesondere im Bereich von 1 bis 100 g/10 min und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 g/10 min. Solche Schmelze-Fließraten entsprechen üblicherweise mittleren Molmassen (Gewichtsmittel M_w) der Propylenpolymerisate, gemessen mit der Methode der Gel-permeationschromatographie (GPC) bei 140°C in 1,2,4-Trichlorbenzol gegen Polypropylenstandard, im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol.

Die Molmassenverteilung M_w/M_n der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bestimmt wie die mittlere Molmasse M_w mittels GPC, liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 6,0 vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,0.

Sowohl die Molmasse M_w, die Molmassenverteilung M_w/M_n, sowie insbesondere der MFR-Wert können auch mit der Methode des peroxidisch initiierten Abbaus eines Ausgangspolymerisats, vorteilhaft

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

17

in einem Extruder, eingestellt werden. Diese Methode ist dem Fachmann bekannt.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenhomopolymerisate haben im allgemeinen eine Schmelztemperatur, bestimmt mit der Methode der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) (Aufheizrate 20°C/min), im Bereich von 80 bis 165°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 165°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 165°C.

10

Die Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine durch DSC (Aufheizrate 20°C/min) bestimmte Schmelztemperatur im Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 160°C.

Der chemisch gebundene Comonomeranteil der Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, gemessen beispielsweise mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 35 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 15 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat.

Im Sinne der Erfindung sehr gut geeignete Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen erhält man, wenn man die entsprechenden Monomere in Gegenwart eines Metallocenkatalysators polymerisiert, welcher Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid als Metallocenkomplex (I) enthält.

Die so erhältlichen Propylen-Homo- oder Copolymerisate haben dann in der Regel die bereits vorher genannten Polymereigenschaften wie MFR, M_w, M_w/M_n, Schmelzpunkt, Pentadengehalt und Comonomergehalt.

Bevorzugte mit dem Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid-Katalysator erhältlichen Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, sind statistische Copolymerisate aus Propylen und Ethylen mit 0,1 % bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das Polymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten, statistische Copolymerisate aus Propylen und But-1-en mit 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Polymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten, statistische Terpolymerisate aus Propylen, Ethylen und But-1-en mit 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten und 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten.

18

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter geeigneten Olefinpolymerisaten können Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel
5 oder Nukleierungsmittel enthalten, die vor der Anwendung in üblichen Mengen zugesetzt werden. In der Regel werden diese bei der Granulierung des pulverförmig anfallenden Polymerisationsprodukts in das Polymerisat eingearbeitet.

- 10 Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Neutralisationsmittel wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis
20 zu 2 Gew.-%.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in
25 Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe für die statistischen Propylencopolymerisaten kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

- 30 Bevorzugt zur Herstellung der spritzstreckgeblasenen Behälter eingesetzte Olefinpolymerisate enthalten zur Verbesserung der Transparenz geeignete Nukleierungsmittel. Übliche Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Bevorzugt eingesetzte Nukleierungsmittel sind Dibenzylidensorbitol oder dessen
35 C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol. Der Gehalt an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate.

- 45 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter werden üblicherweise zunächst aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des

19

Propylen mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind oder bevorzugt ausschließlich aus mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen Vorformlinge spritzgegossen und diese daran anschließend streckgeblasen.

Dies kann in einem einstufigen Vorgang geschehen. Dann erfolgen das Spritzgießen des Vorformlings und das Streckblasen in der selben Maschine. Der Vorformling wird hierbei schnell auf die Strecktemperatur abgekühlt. Der Vorteil des einstufigen Verfahrens liegt vor allem bei der Energieersparnis.

Es ist auch möglich zweistufig vorzugehen. Dann wird zunächst der Vorformling spritzgegossen. Anschließend läßt man den Vorformling in der Regel auf Raumtemperatur abkühlen, wodurch dieser leicht lagerfähig wird. Für die unabhängige Stufe des Streckblasens wird der Vorformling dann erneut erwärmt. Dieses Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren wird deshalb auch häufig als "Reheat-Verfahren" bezeichnet. Vorteilhaft an dem zweistufigen Verfahren ist, daß beide Stufen voneinander unabhängig sind und eine bessere Temperaturführung beim Streckblasen möglich ist.

Bei beiden Varianten ist es möglich, daß das Streckblasen in zwei Schritten durchgeführt wird. Dann wird zunächst in einem ersten Schritt der Vorformling vorgeblasen, und daran anschließend in einem weiteren Schritt streckgeblasen.

Üblicherweise erfolgt das Spritzgießen des Vorformlings bei Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C und das Streckblasen bei Temperaturen von 100 bis 160°C mit einem Streckblasdruck von 10 bis 50 bar und einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:7. Falls ein Vorblasen durchgeführt wird, erfolgt dieses bei Temperaturen von 110 bis 150°C mit einem Vorblasdruck von 1 bis 10 bar und einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:5.

Die erfindungsgemäßen Behälter zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie sich in einem breiteren Temperaturfenster herstellen lassen als Behälter, die aus Olefinpolymerisaten hergestellt werden, die keine Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, enthalten. Dies ermöglicht einen reibungslosen Dauerbetrieb mit geringem Personalaufwand bei der Fertigung. Außerdem lassen sie sich mit verringerten Zykluszeiten herstellen. Die Behälter zeigen gleichmäßige Wanddicken, einen hohen Glanz und eine exzellente Transparenz, die durch Zugabe von Nukleierungsmitteln weiter verbessert werden kann. Die Behälter weisen eine gute Steifigkeit und Zähigkeit auf und und

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

20

eignen sich bedingt durch den niedrigen Gehalt an löslichen Anteilen insbesondere für Anwendungen auf den Gebieten Lebensmittel und Medizin.

5 Beispiele

Es wurden runde Flaschen mit einem Inhalt von einem Liter und einem Eigengewicht von 30 Gramm in einem drei Schritte umfassenden Spritzstreckblasverfahren hergestellt. In einem ersten 10 Schritt wurde zunächst ein Vorformling spritzgegossen, der dann in einem zweiten Schritt aus der Spritzgußform entfernt und in eine Vorblaseeinrichtung überführt wurde, wo der Vorformling auf eine vorgegebenen Temperatur gebracht und bei 4 bar vorgeblasen wurde. In einem dritten Schritt wurde der vorgeblasene Vor- 15 formling mit einem Druck von 17 bar streckgeblasen.

Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im jeweils angegebenen Bereich variiert und die Behälter wurden bezüglich ihrer Transparenz und Gleichmäßigkeit der Form untersucht. Es wurde dabei 20 das Temperaturfenster bestimmt, innerhalb dem kommerziell akzeptable Produkte erhältlich waren.

Beispiel 1

25 In einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor wurde Propylen bei einer Temperatur von 60°C, einem Druck von 24 bar und einer mittleren Verweilzeit von 1,5 h mittels eines auf Kieselgel fixierten Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid/Methylaluminoxankatalysators in Anwesenheit 30 von Wasserstoff als Molmassenregler homopolymerisiert. Es wurde ein Propylenhomopolymerisat mit einer Schmelztemperatur von 147°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und einem Verhältnis M_w/M_n von 2,0 erhalten.

35 Mit diesem Polymerisat wurden wie oben angegeben Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 8°C.

40

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde ein Propylen-But-1-en-Copolymerisat mit 3,5 Gew.% But-1-en polymerisiert. Es wies eine Schmelztemperatur 45 von 134°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,2 auf.

21

Entsprechend Beispiel 1 wurden Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 12°C.

Vergleichsbeispiel A

Entsprechend Beispiel 1 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylenhomopolymerisat (NOVOLEN® 1100L der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 164°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 6 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 3 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 140 bis 160°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 2°C.

20 Vergleichsbeispiel B

Entsprechend Beispiel 2 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylen-copolymerisat mit 2,5 Gew.-% Ethylen (NOVOLEN® 3200MC der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 145°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 8 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 4,5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 6,5 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 115 bis 140°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 6°C.

35

40

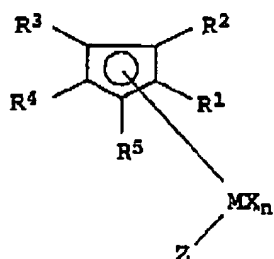
45

Patentansprüche

1. Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, ent-
haltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate
des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch
Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocen-
katalysatoren erhältlich sind.
2. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1, wobei
die Olefinpolymerisate Homopolymerisate des Propylens oder
Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen
sind, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere
mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind.
3. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei
die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate
des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen
C₂-C₁₀-Alk-1-enen einen Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis
165°C aufweisen.
4. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen eine Schmelze-Fließrate MFR
von 1 bis 100 g/10 min, bei 230°C unter einem Gewicht von
2,16 kg, aufweisen.
5. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,
wobei die Olefinpolymerisate als weitere Komponente Nukle-
ierungsmittel in Mengen bis 5 Gew.-% bezogen auf die Olefin-
polymerisate enthalten.
6. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren,
enthaltend als aktive Bestandteile

23

A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



(I)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,
- 25 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

- 30 R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

35

- 40 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

45

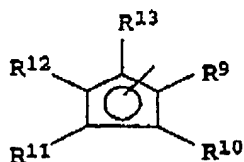
24

R^8 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl
sein kann und

5

Z

für X oder



steht,

wobei die Reste

10

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges
Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl
substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl
bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste
gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende ge-
sättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen
stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

15

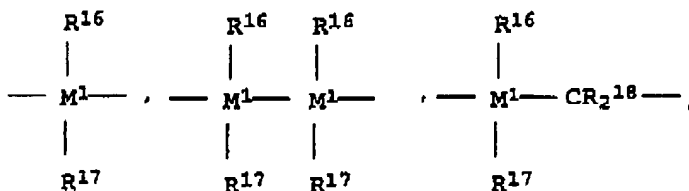
R^{14} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl
bedeuten,

20

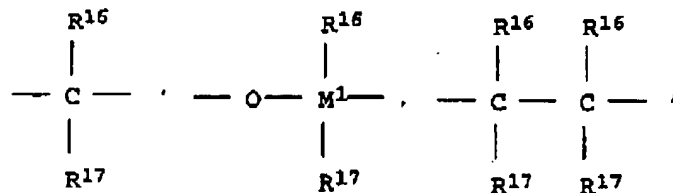
oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung -
 R^{15} -A- bilden, in der

25

R^{15}



30



35

= BR^{16} , = AlR^{16} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 ,
= NR^{16} , = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

40

wobei

45

25

5 R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

15 M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A —O—, —S—, >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten, mit

20 R¹⁹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

25 R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵- bilden,

30 und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen, polymerisiert werden.

35

7. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 6, wobei der Metallocenkomplex (I) Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid ist.

40

45

WO 99/41293

PCT/EP99/00578

26

8. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Be-
hältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man Olefinpolymerisate, enthaltend Homopolymerisate des
Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen
5 C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden
Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, bei
Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C zu Vorformlingen
spritzgießt und die Vorformlinge bei Temperaturen von 100
bis 160°C streckbläst.
- 10 9. Verwendung von Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymeri-
sate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit
anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der ent-
sprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich
15 sind, zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern
gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/00578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F10/06 C08L23/10 B65D1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F B29C B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 151 741 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21 August 1985 cited in the application see page 6, line 5 - page 16, line 9; claims; examples ---	1-9
X	WO 97 31035 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 28 August 1997 see page 26, line 32 - page 27, line 3 see page 28, line 4 - page 29, line 6 see page 12, line 4 - page 13, line 16; claims ---	1-4, 6-9
X	WO 97 19991 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5 June 1997 see page 6, line 29 - line 31 see page 9, line 24 - line 29 see page 10, line 11; claims ---	1-4, 6-9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 1999

Date of mailing of the international search report

27/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/EP 99/00578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 19 December 1995 see abstract	1-9
X	& DATABASE WPI Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-075089 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 19 December 1995 see abstract	1-9
X	WO 97 11775 A (HOECHST AG ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3 April 1997 see page 9, line 6; claims 16,19; examples; table 3	1-4,6-9
X	EP 0 516 018 A (HOECHST AG) 2 December 1992 see page 9, line 31; claims; examples	1-4,6,8, 9

Information on patent family members

 In tional Application No
 PCT/EP 99/00578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0151741 A	21-08-1985	JP 1734220 C	17-02-1993
		JP 4023620 B	22-04-1992
		JP 60149427 A	06-08-1985
		JP 60125626 A	04-07-1985
		JP 60125627 A	04-07-1985
		JP 60127335 A	08-07-1985
		JP 1837138 C	11-04-1994
		JP 4003727 B	24-01-1992
		JP 60125628 A	04-07-1985
		JP 60127336 A	08-07-1985
		JP 4008211 B	14-02-1992
		JP 60125629 A	04-07-1985
		JP 1923912 C	25-04-1995
		JP 6039554 B	25-05-1994
		JP 60127337 A	08-07-1985
		JP 1837139 C	11-04-1994
		JP 4003728 B	24-01-1992
		JP 60125630 A	04-07-1985
		JP 60127338 A	08-07-1985
		JP 1730945 C	29-01-1993
		JP 4019925 B	31-03-1992
		JP 60125631 A	04-07-1985
		AU 554076 B	07-08-1986
		AU 3654384 A	20-06-1985
		CA 1240446 A	09-08-1988
		DE 3486446 D	24-04-1997
		DE 3486446 T	25-09-1997
		EP 0251340 A	07-01-1988
WO 9731035 A	28-08-1997	AU 2054897 A	10-09-1997
		CA 2241942 A	28-08-1997
		CA 2245645 A	28-08-1997
		EP 0882078 A	09-12-1998
		EP 0882073 A	09-12-1998
WO 9719991 A	05-06-1997	WO 9731040 A	28-08-1997
		CA 2234108 A	05-06-1997
		CN 1203614 A	30-12-1998
WO 9711775 A	03-04-1997	EP 0863943 A	16-09-1998
		CA 2241812 A	03-04-1997
EP 0516018 A	02-12-1992	EP 0859800 A	26-08-1998
		AT 136040 T	15-04-1996
		AU 656968 B	23-02-1995
		AU 1713392 A	03-12-1992
		CA 2069602 A	28-11-1992
		DE 59205811 D	02-05-1996
		EP 0702030 A	20-03-1996
		ES 2087339 T	16-07-1996
		JP 5140227 A	08-06-1993
		US 5350817 A	27-09-1994
		US 5714427 A	03-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00578

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F10/06 C08L23/10 B65D1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F B29C B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 151 741 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21. August 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 5 - Seite 16, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele	1-9
X	WO 97 31035 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 28. August 1997 siehe Seite 26, Zeile 32 - Seite 27, Zeile 3 siehe Seite 28, Zeile 4 - Seite 29, Zeile 6 siehe Seite 12, Zeile 4 - Seite 13, Zeile 16; Ansprüche	1-4, 6-9

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Δ" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 1999

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

27/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00578

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 19991 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5. Juni 1997 siehe Seite 6, Zeile 29 - Zeile 31 siehe Seite 9, Zeile 24 - Zeile 29 siehe Seite 10, Zeile 11; Ansprüche	1-4,6-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 19. Dezember 1995 siehe Zusammenfassung	1-9
X	& DATABASE WPI Week 9608 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-075089 & JP 07 331021 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 19. Dezember 1995 siehe Zusammenfassung	1-9
X	WO 97 11775 A (HOECHST AG ; EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US); FRITZE CORNELIA (DE);) 3. April 1997 siehe Seite 9, Zeile 6; Ansprüche 16,19; Beispiele; Tabelle 3	1-4,6-9
X	EP 0 516 018 A (HOECHST AG) 2. Dezember 1992 siehe Seite 9, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele	1-4,6,8, 9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

II
tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/00578

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0151741 A	21-08-1985	JP 1734220 C	17-02-1993
		JP 4023620 B	22-04-1992
		JP 60149427 A	06-08-1985
		JP 60125626 A	04-07-1985
		JP 60125627 A	04-07-1985
		JP 60127335 A	08-07-1985
		JP 1837138 C	11-04-1994
		JP 4003727 B	24-01-1992
		JP 60125628 A	04-07-1985
		JP 60127336 A	08-07-1985
		JP 4008211 B	14-02-1992
		JP 60125629 A	04-07-1985
		JP 1923912 C	25-04-1995
		JP 6039554 B	25-05-1994
		JP 60127337 A	08-07-1985
		JP 1837139 C	11-04-1994
		JP 4003728 B	24-01-1992
		JP 60125630 A	04-07-1985
		JP 60127338 A	08-07-1985
		JP 1730945 C	29-01-1993
		JP 4019925 B	31-03-1992
		JP 60125631 A	04-07-1985
		AU 554076 B	07-08-1986
		AU 3654384 A	20-06-1985
		CA 1240446 A	09-08-1988
		DE 3486446 D	24-04-1997
		DE 3486446 T	25-09-1997
		EP 0251340 A	07-01-1988
WO 9731035 A	28-08-1997	AU 2054897 A	10-09-1997
		CA 2241942 A	28-08-1997
		CA 2245645 A	28-08-1997
		EP 0882078 A	09-12-1998
		EP 0882073 A	09-12-1998
WO 9719991 A	05-06-1997	WO 9731040 A	28-08-1997
		CA 2234108 A	05-06-1997
		CN 1203614 A	30-12-1998
WO 9711775 A	03-04-1997	EP 0863943 A	16-09-1998
		CA 2241812 A	03-04-1997
EP 0516018 A	02-12-1992	EP 0859800 A	26-08-1998
		AT 136040 T	15-04-1996
		AU 656968 B	23-02-1995
		AU 1713392 A	03-12-1992
		CA 2069602 A	28-11-1992
		DE 59205811 D	02-05-1996
		EP 0702030 A	20-03-1996
		ES 2087339 T	16-07-1996
		JP 5140227 A	08-06-1993
		US 5350817 A	27-09-1994
		US 5714427 A	03-02-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.